



PCT
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶: C08G 73/06, 73/12	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 95/16726 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 22. Juni 1995 (22.06.95)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP94/04056 (22) Internationales Anmeldedatum: 6. December 1994 (06.12.94) (30) Prioritätsdaten: P 43 42 930.0 16. December 1993 (16.12.93) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KRONER, Matthias [DE/DE]; Brucknerstrasse 25, D-67304 Eisenberg (DE). BOECKH, Dieter [DE/DE]; Zeppelinstrasse 3, D-67117 Limburgerhof (DE). SCHORNICK, Gunnar [DE/DE]; Dr.-Konrad-Adenauer-Strasse 8, D-67271 Neuleiningen (DE). (74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: CA, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>
(54) Title: METHOD OF PRODUCING MALEINIMIDE POLYMERS AND USE OF SUCH POLYMERS (54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON POLYMERISATEN DES MALEINIMIDS UND IHRE VERWENDUNG (57) Abstract <p>Described is a method of producing maleinimide polymers by the anionic or thermal polymerization of maleinimide in the absence of solvents or thinning agents, as well as the use of hydrolysed polymaleinimides as additives to washing and cleaning agents, as scale inhibitors, as grinding auxiliaries and as dispersants for pigments.</p> (57) Zusammenfassung <p>Verfahren zur Herstellung von Polymerisaten des Maleinimids durch anionische oder thermische Polymerisation von Maleinimid in Abwesenheit von Löse- und Verdünnungsmitteln und Verwendung von hydrolysierten Polymaleinimiden als Zusatz zu Wasch- und Reinigungsmitteln, als Scaleinhibitor, als Mahlhilfsmittel und als Dispergiermittel für Pigmente.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	GA	Gabon	MR	Mauretanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumänien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

Verfahren zur Herstellung von Polymerisaten des Maleinimids und ihre Verwendung

5 Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polymerisaten des Maleinimids durch anionische oder thermische Polymerisation von Maleinimid und die Verwendung der hydrolysierten Polymerisate in Wasch- und Reinigungsmitteln.

Aus Makromol. Chem., Band 168, 51 - 58 (1973) ist die Polymerisation von Maleinimid in wäßriger Lösung bei Raumtemperatur unter dem katalytischen Einfluß von Pyridin bekannt. Die dabei entstehenden Polymeren haben Molekulargewichte M bis zu 1 000. Sie enthalten hauptsächlich Succinimid-Einheiten. Aus dieser Literaturstelle ist ebenfalls bekannt, Maleinimid in nicht-wäßrigem Medium mit basischen Katalysatoren zu polymerisieren, z. B. in Dimethylformamid mit Natrium-tert.-butylat als Initiator.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, Verfahren zur Herstellung von höhermolekularen Polymerisaten des Maleinimids zur Verfügung zu stellen, als sie nach dem Stand der Technik erhältlich sind.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst mit Verfahren zur Herstellung von Polymerisaten des Maleinimids durch anionische oder thermische Polymerisation von Maleinimid, wenn man die Polymerisation in Abwesenheit von Löse- und Verdünnungsmitteln vornimmt.

Die anionische Polymerisation des Maleinimids kann nach dem erfindungsgemäßen Verfahren mit Hilfe aller basischen Katalysatoren initiiert werden, die die Polymerisation des Maleinimids in Wasser oder in nicht-wäßrigen Löse- und Verdünnungsmitteln katalysieren. Die Basen können anorganischer oder organischer Natur sein. Beispielsweise eignen sich sämtliche basischen, tertiäre Stickstoffatome enthaltenden Verbindungen wie Triethylamin, Tributylamin, N,N-Dicyclohexylethylamin, N-Ethyl-diisopropylamin, Trioctylamin, Tribenzylamin, Tridodecylamin, Triallylamin, N-Benzyl-N-ethylanilin, N,N-Diethylanilin, N,N-Dimethyltoluidin, N,N'-Di-methylpiperazin, Guanidin, Pyridin, N,N-Dimethylaminopyridin, Picolin, Collidin, Imidazol, Indol, Pyrimidin, Diazabicycloundecen, Diazabicyclononen, Diazabicyclo-octan, Triazabicyclodecen und Schiffsche Basen wie Benzylidenbenzylimin.

2

- Andere basische Katalysatoren sind Alkali- und Erdalkalisalze von Carbonsäuren wie Natriumacetat, Natriumoleat, Natriumoxalat, Kaliumoleat, Kaliumstearat und Natriumstearat, Oxide, Hydroxide, Carbonate oder Hydrogencarbonate von Alkali- und Erdalkali-
 5 metallen wie Natriumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat, Kaliumcarbonat, Kaliumhydrogencarbonat, Calciumoxid, Calciumhydroxid, Bariumhydroxid, basisches Aluminiumoxid und Zinkhydroxid, Dinatriumhydrogenphosphat, Natriumfluorid und Alkali-
 10 metallalkoholate und -thiolate wie Kalium-tert.-butylat, Natrium-tert.-butylat, Natriummethylat, Natrium-tert.-butylthiolat und Kalium-tert.-butylthiolat. Bevorzugt eingesetzte basische Katalysatoren sind Triethylamin, Calciumoxid, Natriumcarbonat, Natriumstearat und Natriumacetat. Man kann eine einzige basische
 15 Verbindungen als Katalysator einsetzen. Die Menge an Katalysator ist nicht kritisch. Man verwendet im allgemeinen Mengen von 0,0001 bis 10, vorzugsweise 0,001 bis 0,05 Mol Base pro Mol Maleinimid.

- 20 Das Monomer/Initiatorverhältnis bestimmt das Molekulargewicht des Polymersates.

Der mittlere Polymerisationsgrad \bar{P}_n ist der Quotient aus molarer Monomer- und Initiatormenge

25

$$\bar{P}_n = \frac{M}{I}$$

M, I = molare Monomer- bzw. Initiatormenge

30

Beispielsweise erhält man bei Verwendung von 0,01 mol Triethylamin pro 1 mol Maleinimid einen mittleren Polymerisationsgrad $\bar{P}_n = 100$.

- 35 Die anionische Polymerisation von Maleinimid verläuft beispielsweise in dem Temperaturbereich von 0 bis 240°C und wird vorzugsweise bei Temperaturen oberhalb des Schmelzpunkts von Maleinimid durchgeführt, d.h. bei etwa 90 bis 170°C. Technisch besonders einfach durchzuführen ist die anionische Polymerisation von Malein-
 40 imid in Gegenwart von tertiären Aminen als Katalysator. Hierbei wird bevorzugt in Gegenwart von Triethylamin polymerisiert, wenn man die Reaktion bei Temperaturen unterhalb des Schmelzpunkts von Maleinimid durchführt. Wenn man die Polymerisation in geschmolzenem Maleinimid vornimmt, setzt man vorzugsweise Natriumacetat,
 45 Natriumcarbonat, Triethylamin und/oder Calciumoxid als Katalysa-

3

tor ein. Tertiäre Amine eignen sich besonders gut, da sie in geschmolzenen Maleinimid löslich sind.

- Die Polymerisation erfolgt erfindungsgemäß in Abwesenheit von
- 5 Löse- und Verdünnungsmitteln. Um die anionische Polymerisation zu initiieren, bringt man Maleinimid mit einer als Katalysator wirkenden basischen Verbindung in Kontakt. Beispielsweise kann man ein flüchtiges tertiäres Amin mit Hilfe eines Inertgasstroms durch ein oder über ein pulverförmiges Maleinimid leiten. Ebenso
- 10 ist es möglich, feinteiliges Maleinimid mit dem Katalysator bei Raumtemperatur zu mischen und die Polymerisation bei Raumtemperatur oder durch Erhitzen der Mischung bei höherer Temperatur, z.B. bei 40 bis 240°C ablaufen zu lassen. Die Polymerisation kann in allen Reaktoren durchgeführt werden, die für das Arbeiten mit
- 15 Feststoffen oder Schmelzen geeignet sind, z.B. in Extrudern, Knetern, Rührkesseln, Trocknern oder Heizbändern.

Maleinimid kann in Form eines Pulvers, als Granulat oder in Form größerer Stücke bei der Polymerisation eingesetzt werden.

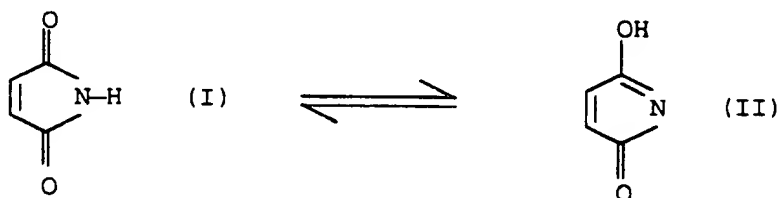
20

- Die thermische Polymerisation von Maleinimid wird bei Temperaturen oberhalb von 250°C durchgeführt, vorzugsweise bei Temperaturen von mindestens 270°C. Sie verläuft in Abwesenheit von Katalysatoren sowie Löse- und Verdünnungsmitteln. So erhitzt man
- 25 beispielsweise geschmolzenes Maleinimid auf Temperaturen von 270 bis 350°C. Die Polymerisation kann in den üblichen Vorrichtungen durchgeführt werden, z.B. in einem Wirbelbett, auf einem beheiztem Band oder in einem Extruder.

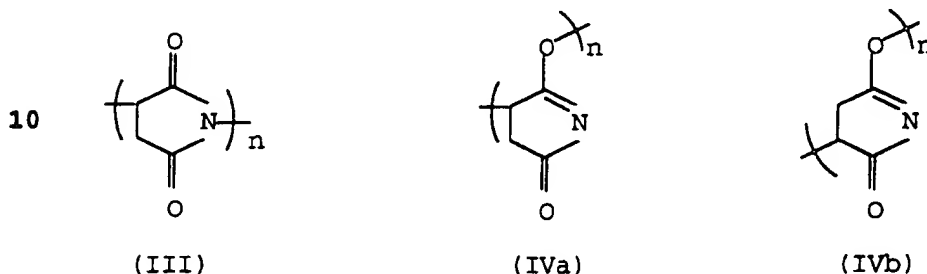
- 30 Die anionische und thermische Polymerisation dauert etwa 5 Sekunden bis 120 Minuten.

- Bei der anionischen und der thermischen Polymerisation von Maleinimid erhält man Polymerisate, die Succinimid-Einheiten ein-
- 35 polymerisiert enthalten. Die bei der anionischen Polymerisation bis 240°C entstehenden Einheiten III und IV a und b bilden sich durch Addition der NH-Gruppe von Maleinimid an die Doppelbindung eines anderen Maleinimidmoleküls. Maleinimid (I) kann in der tautomeren Form als 2-Hydroxy-5-oxo-pyrrol (II) vorliegen:

40

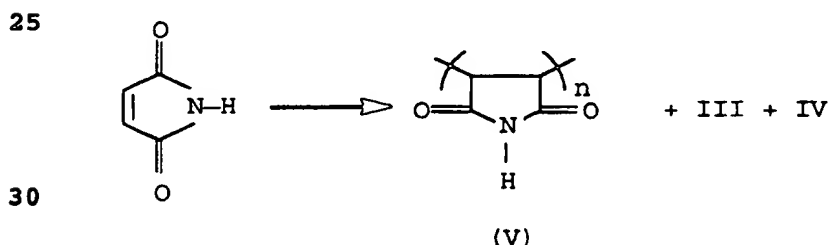


Bei der anionischen Polymerisation kann sich sowohl die OH-Gruppe von (II) oder die NH-Gruppe von (I) an die Doppelbindung von Maleinimid addieren. Dabei entstehen Succinimid-Einheiten der Struktur (III) bzw. Äpfelsäure-Einheiten der Strukturen (IV a und b):



Der Anteil der Strukturen IV kann 0 bis 50 Mol.-% betragen. Der Anteil der Struktur III beträgt üblicherweise 50 bis 100 Mol.-%.

20 Bei der thermischen Polymerisation oberhalb 250°C entstehen neben den Einheiten III und IV auch Einheiten V, die durch Polymerisieren der Doppelbindung unter Bildung von C-C-Ketten entstanden sind:



Die Polymeren, die hauptsächlich die Struktureinheiten (III),
 35 (IV) und (V) enthalten, sind in Wasser unlöslich. Sie können aber durch Hydrolyse, vorzugsweise in Gegenwart einer Base, in eine wasserlösliche Form überführt werden. Als Base kann man vorteilhaft Alkalimetall-, Erdalkalimetall- oder Ammoniumbasen verwenden. Beispiele für besonders geeignete Basen sind Natronlauge,
 40 Kalilauge, Calciumhydroxid, Magnesiumhydroxid, Ammoniak, Triethylamin, Triethanolamin und Morpholin. Man kann auch Mischungen von Basen zur Hydrolyse der Polymaleinimide einsetzen. Die Hydrolyse wird beispielsweise so durchgeführt, daß man die Polymaleinimide in Wasser aufschlämmt und mindestens eine Base zufügt. Die
 45 Zugabe der Base erfolgt dabei vorzugsweise unter pH-Kontrolle. Die Hydrolyse kann in einem weiten Temperaturbereich durchgeführt werden, z.B. bei Temperaturen von 0 bis 100°C, vorzugsweise von 60

5

bis 95°C. Die Polymerisate des Maleinimids können dabei teilweise oder vollständig neutralisiert werden. Die dabei entstehenden Polycarboxylate haben Molmassen M von ca. 1 000 bis 100 000, vorzugsweise von 1 200 bis 50 000.

5

Die nicht hydrolysierten Polymerisate des Maleinimids haben K-Werte von 9 bis 150 (gemessen nach H. Fikentscher in Dimethylformamid bei 25°C in 1 %iger Lösung).

10 Die hydrolysierten Polymerisate des Maleinimids werden insbesondere als Zusatz zu Wasch- und Reinigungsmitteln, als Scaleinhibitor, als Mahlhilfsmittel und als Dispergiermittel für Pigmente verwendet. Die hydrolysierten Polymaleinimide erhöhen die Primärwaschwirkung von Wasch- und Reinigungsmitteln und wirken in

15 der Waschmittelflotte gleichzeitig dispergierend auf abgelöste Schmutzteilchen. Die hydrolysierten Polymerisate können in Mengen von 0,1 bis 20, vorzugsweise 0,2 bis 10 Gew.-% in den Wasch- und Reinigungsmitteln enthalten sein.

20 Die Wasch- und Reinigungsmittel können pulverförmig sein oder auch in flüssiger Einstellung vorliegen. Die Zusammensetzung der Wasch- und Reinigungsmittelformulierungen kann sehr unterschiedlich sein. Wasch- und Reinigungsmittelformulierungen enthalten üblicherweise 2 bis 50 Gew.-% Tenside und gegebenenfalls Builder.

25 Diese Angaben gelten üblicherweise sowohl für flüssige als auch für pulverförmige Waschmittel. Wasch- und Reinigungsmittelformulierungen, die in Europa, in den USA und in Japan gebräuchlich sind, findet man beispielsweise in Chemical and Engr. News, Band 67, 35 (1989) tabellarisch dargestellt. Weitere Angaben über die

30 Zusammensetzung von Wasch- und Reinigungsmitteln können Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, Verlag Chemie, Weinheim 1983, 4. Auflage, Seiten 63 bis 160, entnommen werden. Die Waschmittel können gegebenenfalls noch ein Bleichmittel enthalten, z.B. Natriumperborat, das in Mengen bis zu 30 Gew.-% angewendet

35 werden kann. Die Wasch- und Reinigungsmittel können gegebenenfalls weitere übliche Zusätze enthalten, z.B. Komplexbildner, Trübungsmittel, optische Aufheller, Enzyme, Parfümöle, Farbübertragungsinhibitoren, Vergrauungsinhibitoren und/oder Bleichaktivatoren.

40

Die hydrolysierten Polymerisate eignen sich ebenfalls als Dispergiermittel zur Herstellung von Pigmentslurries, z.B. zur Clay- und Kreidedispergierung für die Herstellung von hochkonzentrierten Pigmentanschlammungen für die Papierindustrie, zur Her-

45 stellung von Zeolithslurries für die Waschmittelindustrie, zur

Erzaufbereitung, zur Herstellung von Kohleslurries und als Scale-inhibitor, z.B. bei der Meerwasserentsalzung.

- Die anionisch polymerisierten Polymere sind in der hydrolysierten Na-Salzform zu über 50 % biologisch abbaubar gemäß dem modifiziertem Zahn-Wellens-Test (OECD Guidelines for Testing Chemicals 302 B (1981)).

- Die K-Werte der Polyimide wurden nach H. Fikentscher, Cellulose-Chemie, Band 13, 58 - 64 und 71 - 74 (1932), an 1 gewt-%igen Lösungen der Polymeren in Dimethylformamid bei 25°C bestimmt.

Beispiel 1

- In einer 20 ml fassenden Schraubdeckelflasche wurde zunächst 1 g pulverförmiges Maleinimid eingefüllt. Dann füllte man ein offenes Glasgefäß mit 20 mg Triethylamin, stellte das Gefäß in die Schraubdeckelflasche, verschloß sie luftdicht und ließ sie drei Tage bei 20°C stehen. Danach wurde der Inhalt der Schraubdeckelflasche mit 20 ml Wasser aufgenommen, um das nicht polymerisierte Maleinimid zu extrahieren. Die Menge des in Wasser unlöslichen Rückstands betrug 0,2 g. Das Polymer zeigte bei der spektroskopischen Untersuchung die für Polyasparaginsäureimid typischen Signale. Es hatte einen K-Wert von 17.

25

Beispiel 2

- In einem auf 200°C vorgeheizten Ölbad wurde 1 g pulverförmiges Maleinimid aufgeschmolzen und 30 Minuten auf dieser Temperatur gehalten. Die dünnflüssige Schmelze polymerisierte unter diesen Bedingungen nicht. Nach Zugabe von 20 mg Natriumacetat setzte jedoch eine stürmisch verlaufende Reaktion ein. Der Inhalt des Reagenzglases erstarrte innerhalb von 20 Sekunden zu einer spröden Masse. Das Polymerisat hatte einen K-Wert von 20,5.

35

Beispiel 3

- In einen 5 ml fassenden Kolben wurden 2,3 g pulverförmiges Maleinimid eingefüllt. Der Kolben wurde luftdicht verschlossen und auf einer Heizplatte langsam aufgeheizt. Bei ca. 100°C bildete sich eine klare, farblose Schmelze. Bei etwa 270°C begann die Schmelze zu siedern. Gleichzeitig stieg ihre Viskosität langsam an. Nach etwa 30 Minuten erstarrte der Kolbeninhalt zu einem gelben Harz. Das Polymerisat wurde noch 30 Minuten bei einer Temperatur von 270°C gehalten und danach abgekühlt. Man löste den Kolbeninhalt in heißem Dimethylsulfoxid und tropfte die Lösung anschließend unter Rühren in 100 ml Wasser. Die so erhaltene Auf-

7

schlammung ließ man 20 Stunden stehen und filtrierte danach das Polymer ab. Das Polymer wurde mit 30 ml Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet. Man erhielt 2,1 g eines Polymaleinimids vom K-Wert 30.

5

Beispiel 4

1 g Maleinimid wird mit 20 mg Natriumacetat versetzt und bei 110°C in einem Ölbad aufgeschmolzen. Nach 2 Minuten beginnt die Polymerisation, daran erkennbar, daß die Viskosität der Reaktionsmischung ansteigt. Man hält weitere 20 Minuten bei 110°C und kühlt ab. Das Polymaleinimid hatte einen K-Wert von 26,1.

15

Beispiel 5

Beispiel 4 wurde mit dem Unterschied wiederholt, daß 20 mg Natriumcarbonat als Initiator zugesetzt wurde. Das Polymaleinimid hatte einen K-Wert von 20,3.

20 Beispiel 6

1 g Maleinimid wurde mit 10 mg Natriumstearat bei 110°C aufgeschmolzen und eine Stunde unter gelegentlichem Umrühren bei dieser Temperatur belassen. Der K-Wert des Polymaleinimids betrug 25 21,9.

Beispiel 7

1 g Maleinimid wurde bei 110°C aufgeschmolzen und mit 20 mg Triethylamin versetzt. Es entsteht eine homogene, rötliche Reaktionsmischung. Nach 5 Minuten wird die Reaktionsmischung viskos. Man hält eine weitere halbe Stunde bei 110°C und erhält ein Polymaleinimid mit einem K-Wert von 25,8.

35

40

45

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Polymerisaten des Maleinimids
5 durch anionische oder thermische Polymerisation von Malein-
imid, dadurch gekennzeichnet, daß man die Polymerisation in
Abwesenheit von Löse- und Verdünnungsmitteln vornimmt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man
10 die anionische Polymerisation in Gegenwart von tertiären Ami-
nen als Katalysator durchführt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß
15 man die anionische Polymerisation in Gegenwart von Triethyl-
amin als Katalysator durchführt.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man
20 die anionische Polymerisation in Gegenwart von Natriumacetat,
Natriumstearat, Natriumcarbonat und/oder Calciumoxid durch-
führt.
5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man
25 die thermische Polymerisation bei Temperaturen oberhalb von
250°C durchführt.
6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man
die thermische Polymerisation bei Temperaturen von mindestens
270°C durchführt.
- 30 7. Verwendung von hydrolysierten Polymerisaten des Maleinimids
als Zusatz zu Wasch- und Reinigungsmitteln, als Scale-
inhibitor, als Mahlhilfsmittel und als Dispergiermittel für
Pigmente.
- 35 8. Verwendung nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die
hydrolysierten Polymerisate des Maleinimids durch Behandlung
der nach dem Verfahren der Ansprüche 1 bis 6 erhältlichen Po-
lymerisate mit Basen in wäßrigem Medium hergestellt werden.

4.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. Application No

PCT/EP 94/04056

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 6 C08G73/06 C08G73/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO,A,93 21556 (HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT) 28 October 1993 see claim 1 ---	1-8
A	EP,A,0 256 366 (BAYER AG) 24 February 1988 see claims 1-9 ---	1-8
A	MAKROMOLEKULARE CHEMIE, RAPID COMMUNICATIONS, vol.168, 1973, BASEL CH pages 51 - 58 DECKER 'Pyridine Catalyzed Polymerization of Maleimide in Water Solution' cited in the application see the whole document -----	1-8

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

& document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

3 February 1995

Date of mailing of the international search report

16.02.95

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Facs (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Glanddier, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Intern. al Application No

PCT/EP 94/04056

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO-A-9321556	28-10-93	DE-A- 4212893 DE-A- 4229194	21-10-93 03-03-94
EP-A-0256366	24-02-88	DE-A- 3626672 DE-A- 3775138 US-A- 4839461	11-02-88 23-01-92 13-06-89

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern. Aktenzeichen

PCT/EP 94/04056

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C08G73/06 C08G73/12

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 C08G

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO,A,93 21556 (HOECHST AKTIENGESellschaft) 28. Oktober 1993 siehe Anspruch 1 ---	1-8
A	EP,A,0 256 366 (BAYER AG) 24. Februar 1988 siehe Ansprüche 1-9 ---	1-8
A	MAKROMOLEKULARE CHEMIE, RAPID COMMUNICATIONS, Bd.168, 1973, BASEL CH Seiten 51 - 58 DECKER 'Pyridine Catalyzed Polymerization of Maleimide in Water Solution' in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument -----	1-8

☐ Weitere Veröffentlichungen sind die Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

'A' Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

'E' älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

'L' Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

'O' Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

'P' Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

'T' Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

'X' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

'Y' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

'&' Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

3. Februar 1995

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

16.02.95

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Glanddier, A

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 94/04056

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO-A-9321556	28-10-93	DE-A- 4212893 DE-A- 4229194	21-10-93 03-03-94
EP-A-0256366	24-02-88	DE-A- 3626672 DE-A- 3775138 US-A- 4839461	11-02-88 23-01-92 13-06-89